

大型水煤浆气化高氨氮灰水预处理技术探讨

冯亮杰*

(中石化宁波工程有限公司, 浙江 宁波 315103)

摘要:介绍了采用碱液絮凝沉淀降低硬度、汽提回收氨水循环利用、分级回收灰水余热的预处理工艺路线;同时对装置实际运行情况进行分析改造和工艺优化,达到装置长周期稳定运行目的。

关键词:高氨氮灰水;酸洗;塔盘;余热回收;汽提

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)03-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.044

Discussion of pretreatment technology for high ammoniacal nitrogen ash water generated by large scale coal slurry gasification

FENG Liang-jie*

(Sinopec Ningbo Engineering Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

Abstract:A pretreatment process, which includes reducing hardness by flocculation and sedimentation with alkali solution, recycling ammonia water by stripping, and recovering spent heat by stages from ash water, is introduced. Actual operation situation for the unit is analyzed and optimized in order to achieve a long-term steady operation.

Key words:high ammoniacal nitrogen ash water; scouring; tray; heat recovery; steam stripping

某大型煤制烯烃项目有 2 个系列的煤制甲醇装置, 2 个系列的甲醇制烯烃装置, 5 套聚烯烃, 总生产能力为 360 万 t/a 甲醇(中间产品)和 137 万 t/a 聚烯烃产品。煤气化装置采用水煤浆气化激冷工艺, 气化炉数量为 10 开 4 备, 每个系列气化炉数量为 5 开 2 备, 每个系列配置有 3 台沉降槽和灰水槽, 共 2 个系列。气化操作压力 6.5 MPa, 正常生产中气化炉、洗涤塔排出的高压黑水, 经过高压闪蒸、低压闪蒸、第一真空闪蒸和第二真空闪蒸回收热量后, 再经絮凝沉淀后大部分返回灰水处理工序循环使用^[1]。为确保整个气化系统内灰水循环水质的稳定性以及延缓管线、设备结垢趋势, 同时为防止氨氮及氯离子累积, 实际生产中需连续向下游污水处理装置外排大约 600 m³/h 的高氨氮灰水, 避免氯离子、氨氮等不利组分在系统中累积。

下游污水处理装置采用预处理+多相组合膜生物反应(MP-MBR)工艺, 对入口灰水指标中氨氮含量要求为不大于 350 mg/L。由于气化煤质和气化炉操作温度等因素叠加影响, 气化装置外排灰水中氨氮指标约 700 mg/L, 最大值达到 1 300 mg/L, 远远超出下游污水处理装置可接收氨氮指标要求, 需

要对外排的灰水进行预处理, 使氨氮达标后才能送至污水处理装置。处理达到设计出水水质后, 送至废水处理及回用装置进行深度处理, 建设规模 1 300 m³/h, 出水满足《污水综合排放标准》一级标准后全部返回工艺装置循环使用。

1 水煤浆气化灰水的特性

该煤制烯烃项目水煤浆气化装置采用的原料煤为自有煤矿提供, 产生的气化灰水水质分析如表 1 所示。

表 1 水煤浆气化灰水水质指标

名称	设计进水	实际进水	设计出水	实际出水
NH ₃ -N	1000	705	<150	22
Cl ⁻	660~730	517		
总硬度	1100	1200	200	55
悬浮物	150	50		
pH	6~9	7.6	6~9	10.1

注: 钙镁离子浓度分析以总硬度(CaCO₃)计。

2 水煤浆气化外排灰水处理方案

水煤浆气化原料煤中灰分正常设计指标为

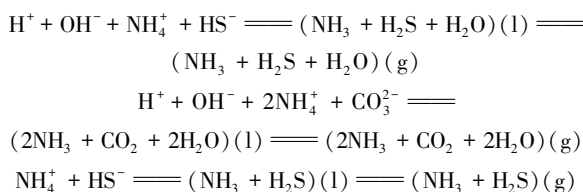
收稿日期: 2020-03-30; 修回日期: 2021-01-16

作者简介: 冯亮杰(1978-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事煤化工、天然气化工等化工行业的工程设计、工程咨询等工作, 通讯联系人, ljfeng1978@163.com。

10%左右,实际运行中灰分在18%左右,最高可达22%,其中含有大量钙镁组分。原料煤在气化炉反应后含钙镁组分的灰渣进入黑水系统,经四级闪蒸后进入灰水系统。大部分灰水在气化系统中进行循环,大约有600 m³/h的灰水外排,系统灰水中含有大量钙镁离子,导致总硬度大^[2-3]。

由于下游CO变换单元汽提系统开车滞后,导致氨氮含量较高的低温变换凝液未经汽提直接送往气化单元除氧器进行处理。虽然气化除氧器可以除去少量酸性气和氨氮,但是除氧器仅相当于一块塔盘,汽提能力有限,导致灰水中氨氮含量进一步累积升高^[4]。

灰水是一个化学、电离和相平衡共存的复杂体系,整个反应过程可用如下综合反应式表示:



由于这些酸根离子的存在,促使NH₄⁺被固定成铵盐,无法通过增加低压蒸汽量提高氨氮脱除率。需要利用碱液将固定氨转化成游离氨,从而提高汽提深度,降低灰水的氨氮指标^[5]。

3 高氨氮灰水预处理工艺

水煤浆高氨氮灰水预处理工艺由沉淀、余热回收、汽提等工序组成,工艺流程示意图见图1。

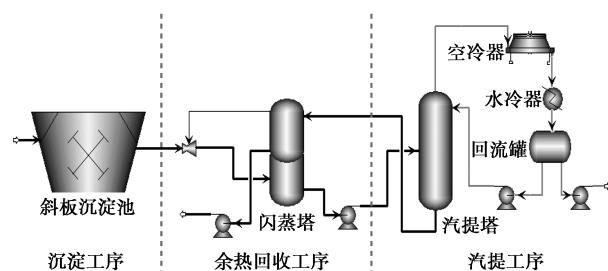


图1 气化污水预处理工艺流程示意图

(1) 沉淀工序

气化灰水利用碱液将pH调节至11以上,进行混凝、沉淀,以降低灰水中的悬浮物及钙、镁离子,延缓汽提过程的结垢。斜板沉淀池的排泥送污泥处理系统或卧式离心机,斜板沉淀池上清液经废水提升泵送汽提工序。

(2) 余热回收工序

利用汽提塔塔底净化废水闪蒸的气相,通过喷射器预热提升进塔废水的温度,此换热方式气液相

直接接触换热,能够最大程度地利用汽提塔底高温灰水余热,降低了公用工程消耗。此外,此换热方式可以避免使用换热器升温带来的结垢倾向,换热完成后的净化废水通过泵送至界区,预热后的废水泵送至汽提塔。

(3) 汽提工序

从灰水沉淀工序废水提升泵送来的灰水经两级喷射预热升温后送至汽提塔。高氨氮废水经废水进口分布器从中部进入汽提塔,低压蒸汽从汽提塔底部进入。汽提塔塔顶设置空冷器和水冷器,首先通过空气冷却将含氨蒸汽冷凝并降温至60℃,再经过水冷继续冷却至40℃,一部分冷凝液作为塔顶回流液返回汽提塔,另一部分15%氨水作为副产品送出界区循环利用。在汽提塔塔釜中得到氨含量低于150 mg/L的脱氨废水,经两级闪蒸回收热量,再经废水空冷器和废水冷却器冷却至40℃后与5%盐酸溶液混合,将pH返调至9左右由泵送至下游污水处理装置。

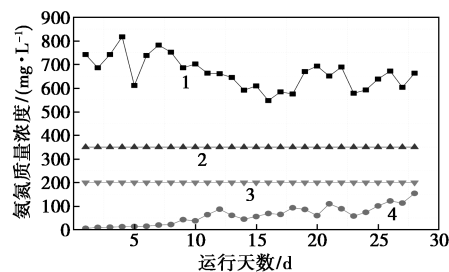
4 运行效果

4.1 装置运行情况

污水预处理装置于2016年12月7日开始投入试运行,连续运行周期及效果见表2和图2。

表2 高氨氮灰水预处理连续运行周期

运行阶段	连续运行周期		备注
	一系列	二系列	
1	53	29	
2	49	41	
3	—	36	一系列未运行



1—入口灰水 NH₃-N; 2—污水处理入口接受 NH₃-N 指标;
3—出口灰水(外排)设计值; 4—出口灰水 NH₃-N 值

图2 高氨氮灰水处理后指标

从表2可以看出,气化污水预处理单元刚开始开车时投运二系列,考虑到此装置为国内首套,相关控制参数和加碱除硬等措施尚处于摸索阶段,因此

连续开车时间仅为 29 d。经过磨合期操作人员了解装置性能后投用了一系列,连续运行时间达到 53 d。此后,第二运行周期内,二系列连续运行周期明显提高,达到 41 d,一系列连续稳定运行周期达到 49 d。在第三运行周期内,考虑到下游污水处理装置总溶解固体(TDS)过高,操作过程减少 NaOH 投加量,灰水总硬度较前 2 个周期大,结垢速率增加,缩短了装置连续操作周期。

从图 2 可以看出,装置运行初期,高氨氮灰水氨氮回收率较高,出水水质好,随着运行时间的增加,灰水结垢导致二级喷射器流通能力不足,影响抽吸二级闪蒸塔上塔高温气相与入口灰水混合,进而影响二级闪蒸塔混合段温度和一级闪蒸塔混合段温度,导致灰水进入汽提塔温度不能达到设计指标,影响进料闪蒸效果,氨氮没有得到充分汽提和分离而继续混入灰水中被带入下游污水处理装置。

4.2 运行中存在的问题和改造措施

4.2.1 喷射器系统优化改进

装置运行初期,一、二级喷射器多次出现严重结垢现象,造成高氨氮灰水短路和喷射器流通能力不足。当一级喷射器被垢层堵塞后,一级喷射给料泵出口灰水会直接进入二级闪蒸塔上塔,未能进入二级闪蒸塔下塔,造成灰水未被汽提直接送入下游污水处理装置。当二级喷射器被垢层堵塞后,灰水提升泵出口灰水会直接进入一级闪蒸塔上塔,未能进入一级闪蒸塔下塔,直接由出水泵送入下游污水处理装置。最终造成一、二级闪蒸塔下塔和汽提塔液位无法控制,出口灰水氨氮指标超标。

为有效避免喷射器堵塞,维持出口灰水氨氮指标合格,对喷射器系统进行整改,一、二级喷射器设置双系列配置(1 开 1 备)。当一台喷射器发生堵塞后,另一台及时投用,同时清理堵塞喷射器,达到延长装置操作周期的目的。

喷射器仅利用灰水作为动力源抽引闪蒸气回收余热,在其内部花板孔内不可避免地产生结垢倾向。增加备用喷射器并不能从根本上解决结垢的问题,要从根本上避免喷射器的结垢倾向,需要避免灰水通过喷射器回收余热。可以考虑利用闪蒸塔下塔的气相出口管线直接送至上塔,利用液相灰水和闪蒸气直接进行气液相接触,既提高了换热效率,也避免了结垢。上塔的压力通过动力蒸汽抽引不凝气控制塔压稳定,最终达到提高装置长周期稳定运行的目的。

4.2.2 酸洗流程优化

气化灰水的钙镁离子浓度高,操作运行温度高时,设备、内件和管线不可避免会发生结垢现象,严重时会导致装置堵塞停车^[6]。为保证长周期运行,需利用碱液、絮凝剂和混凝剂共同作用进行除硬。在常温状态下,灰水中的钙镁离子会达到溶解度平衡,此时钙镁离子浓度就是饱和浓度,所不同的是,经过除硬处理后的灰水中钙镁离子浓度低,会延长装置的连续操作运行周期。

在汽提塔中下部即高氨氮废水进口以下的提馏段,随着 pH 的上升、温度的提高以及钙、镁离子的浓缩,会在汽提塔内产生沉淀和结垢,需设置酸洗系统对汽提系统进行定期在线清洗。装置酸洗流程针对汽提塔塔盘段、一级闪蒸塔、二级闪蒸塔及其相关管线等。而汽提塔上段填料未设置酸洗管线,通过打开人孔发现填料层表面也有结垢现象。经过分析,此垢层主要成分为 CaCO_3 。停车后,通过人工清理出填料后再进行清洗,增加了操作人员的负担。汽提塔顶部设置酸洗管线,可以适时根据填料段间压差反馈进行清洗,降低劳动强度、节省操作成本。

4.2.3 汽提塔内件选型

高氨氮灰水进入汽提塔被加热的同时,有大量的固体物质析出,附着在塔盘表面,导致汽提塔内的固阀塔板堵塞严重,汽提塔压差增大;当下塔塔盘堵塞严重时,进料灰水会漫至上塔填料段,发生淹塔现象。汽提塔实际运行 2~3 个月后整塔(填料段和塔盘段)压差升高,塔釜净化水氨氮指标不达标,需要进行停车酸洗,造成操作成本增加。经过前期检修发现,在运行过程中,上塔填料段下部的分布器液相孔已完全堵塞,液体只能通过气相孔溢流至下部塔板段,由于液体占据气相通道,造成填料段的压降较高。

下塔塔盘的选型型式为固阀,阀孔直径偏小,仍然存在塔盘结垢堵塞的可能,低压蒸汽难以进入汽提塔,造成整塔汽提效果不理想,氨氮指标超标。此外,塔压控制不平稳,会导致塔釜净化水氨氮指标不稳定,指标上下波动较为严重。需要从根本上解决塔盘的结构,保证塔釜净化水氨氮指标合格稳定。

基于延长装置的运行周期,降低酸洗次数和成本,需要采用高效抗堵型塔盘,塔盘传质效率高,气液以喷射状态离开塔盘孔径,具有一定的自清洁能力,增加其超大孔结构的抗堵能力,即增加塔盘的容垢空间,以空间换时间,延长堵塞缓冲时间。但需要注意避免在低负荷状态下塔盘可能发生漏液等问题。

4.2.4 除硬方案

高硬度灰水采用化学法除硬,即采用碱液进行降硬、絮凝和混凝处理。考虑到局限于钙镁离子的溶解度平衡,除硬后的灰水中的总硬度也高于200 mg/L^[7]。对于汽提塔的提氨操作带来一定的结垢风险,缩短了装置的运行周期。因此,除硬效果的优劣对汽提塔长周期运行至关重要。

物理法吸附除硬是利用高效填料对灰水中的钙镁离子进行吸附脱除,填料吸附饱和后在线进行解析。此法可以突破钙镁离子溶解度平衡的限制,处理后的灰水中的总硬度理论上可以达到很低。化学法和物理法除硬的优缺点比较见表3。

表3 物理法和化学法除硬优缺点

方法	物理法除硬	化学法除硬
优点	处理后的灰水的硬度低,延长汽提系统操作周期;药剂消耗量小,运行成本低	作为传统普遍的除硬手段,技术成熟可靠,现场操作运行人员经验丰富;一次性投资费用低
缺点	吸附剂价格昂贵,一次投资成本高,且消耗量、寿命和除硬效果需要长周期验证;解析液具有高氨氮、高硬度、高含盐等特点,处理比较复杂	药剂消耗量大,运行成本高;处理后的灰水的硬度大于200 mg/L,汽提系统运行周期在3个月左右就需要单系列交出进行酸洗除垢

灰水预处理装置能否长周期运行的关键因素之一就是除硬的效果,具体选择物理法或化学法进行

(上接第217页)

剂分区再生的技术手段,实现了原料油与催化剂、工艺条件的高度匹配,充分发挥了2种不同催化剂的催化性能。同时,该工艺采用烟气串联、不完全再生的技术手段,将重油裂化生成焦炭燃烧放出的多余热量供给轻油裂化催化剂,保证了轻油裂化反应对较高反应温度的需求,实现2个反应能量的耦合。

中试试验结果表明,相对于常规催化裂化工艺,该工艺可以显著提高催化裂化装置低碳烯烃产率,在目前催化裂化多产烯烃的背景下,具有极大的应用价值。为了尽早实现该技术的工业应用,下一步将对该工艺的工程化问题进行详细的研究。

参考文献

[1] 闫鸿飞.催化裂解多产低碳烯烃工艺技术进展[J].现代化工,2020,40(12):73-76.

除硬需要经过详细经济技术论证和现场运行效果检验后综合进行比选。

5 结论

大型水煤浆气化高硬度、高氨氮灰水预处理采用加碱絮凝、混凝沉降降低硬度、分级回收余热、汽提回收氨水工艺路线是可行的,可以满足下游污水处理装置的对氨氮指标的控制要求。

通过对喷射器的设置方式、塔盘结构型式、优化酸洗流程和除硬方案分析改进,改善设备和管道内部结垢,实现高氨氮灰水预处理装置长周期稳定运行,解决水煤浆气化高硬度、高氨氮废水难以处理的问题。

参考文献

[1] 贺永德.现代煤化工技术手册[M].北京:化学工业出版社,2003:11.
 [2] 闫国富.180万t/a煤制甲醇项目水煤浆气化装置水系统结垢原因及技改措施[J].化肥设计,2012,50(4):45-48.
 [3] 康红欣,王堃,杨喻,等.气化灰水系统结垢原因分析与对策[J].中氮肥,2015,(3):10-13.
 [4] 刘乐利.德士古水煤浆气化灰水处理系统的优化[J].中氮肥,2005,(5):11-13.
 [5] 陈赓,余振江,崔健,等.煤气化污水化工处理的加碱汽提过程研究[J].现代化工,2009,29(8):67-70.
 [6] 周鹏,王彦海.GE水煤浆气化系统结垢的原因分析与措施[J].化工设计通讯,2012,38(6):54-57.
 [7] 肖建华,丁志伟,张超,等.水煤浆气化装置灰水系统除硬技术探究[J].中氮肥,2019,(4):10-13.■

[2] 孙振华,张师诚.论催化热裂解(CPP)制取乙烯的工艺及其应用前景研究[J].化学工程与装备,2013,(5):158-159.
 [3] 孟凡东,王龙延,郝希仁.降低催化裂化汽油烯烃技术——FDCC工艺[J].石油炼制与化工,2004,35(8):6-10.
 [4] 陈曼桥,孟凡东.增产丙烯和生产清洁汽油新技术-FDCC-III工艺[J].石油炼制与化工,2008,39(9):1-4.
 [5] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei. Coker gasoline as a hydrogen donor for FCC[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(4):396-401.
 [6] Sun Shiyuan, Meng Fandong, Yan Hongfei, et al. Research on HLCO entering the secondary riser of FDFCC unit to improve light aromatics production[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 178:857-862.
 [7] Sun Shiyuan, Meng Fandong. Processing of secondary cracking light cycle oil by combined process [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020:1-7.
 [8] 王漫云,段宏昌,郑云峰,等.提高多产丙烯性能的ZSM-5分子筛改性研究进展[J].工业催化,2020,28(8):15-20.■